Zur Kenntnis der Truxill-säuren und Truxillketone

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Kurt Cruse
aus Mitau

Rostock 1935
Verlag Gustav Neumann, Rostock
Druck von Ernst Vetter, Rochlitz

Referent: Prof. Dr. R. Stoermer

Tag der mündlichen Prüfung: 12. April 1935

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meiner Mutter

In den früheren Arbeiten von Stoermer und seinen Mitarbeitern ist die Konfiguration der Truxillsäuren hinreichend bewiesen. Die α- und epi-Truxillsäure zeigen trans-Stellung der Carboxylgruppen bezüglich der Ebene des Cyclobutanringes, während bei der γ-, peri- und ε-Truxillsäure eine cis-Stellung vorliegt. Von den letzteren müssen sich also Säureanhydride darstellen lassen. Diese Anhydride sind von der γ- sowie von der peri-Truxillsäure seit langem bekannt. Trotz vieler Bemühungen ist es nur bei der ε-Truxillsäure bisher nicht gelungen, das entsprechende monomere Anhydrid dieser Säure zu erhalten. Die Arbeiten von Stoermer und Emmel (1) und von Stoermer, Neumaerker und Schmidt (2) führten immer wieder zu einem polymeren Anhydrid, obwohl gerade durch die Arbeiten der letztgenannten die cis-Konfiguration der ε-Truxillsäure durch die Darstellung des monomeren ε-Truxillsäure-imids sowie des ε-Truxillsäure-phenylimids erwiesen ist und die Darstellung eines monomeren, kristallinen ε-Truxillsäure-anhydrids also durchaus gelingen müßte. Es wurden deshalb die Versuche in dieser Richtung wieder aufgenommen, indem die Versuche von Stoermer und Emmel (1) zunächst wiederholt und dann noch erweitert wurden. Aber die Darstellung des Anhydrids durch Erhitzen von ε-truxillsaurem Kalium mit Phosphoroxychlorid, sowie das Erhitzen von ε-Truxillsäure mit Acetylchlorid oder mit Essigsäureanhydrid führte wiederum nur zu der polymeren Form des Anhydrids. Es entstand stets ein braunes, erstarrendes Öl, in dem das Anhydrid durch die Entstehung der charakteristischen ε-Truxillanilidsäure nachgewiesen werden konnte. Diese Anilidsäure kann nach den Arbeiten von Stoermer, Neumaerker und Schmidt (2) an ihrem kolloidalen Natriumsalz leicht erkannt werden. Das Öl selbst ließ sich auf keine Weise kristallisieren.

In Erweiterung der Versuche von Stoermer und Emmel (1) wurde auch versucht, die Anhydridbildung durch Erhitzen von ε-Truxillsäure auf 250° im Vakuum bei 10 mm zu erreichen. Bis auf äußerst geringe Mengen einer hoch schmelzenden, in Soda unlöslichen Substanz wurde jedoch nur ε-Truxillsäure zurück erhalten. Es handelte sich hier, wie später erwiesen wurde, um geringe Mengen von peri-Truxillsäure-anhydrid.

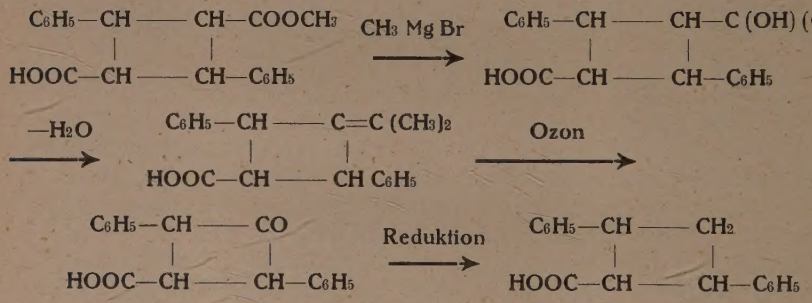
Aussichtsreich erschien noch der Weg, eine Depolymerisation des polymeren Anhydrids im Hochvakuum bei 0,5 mm zu versuchen. Dabei zeigte sich jedoch die überraschende Tatsache, daß mit einer Depolymerisierung auch eine Isomerisierung verbunden war: Es wurde stets peri-Truxillsäure-anhydrid neben γ-Truxillsäure-anhydrid, ε-Truxillsäure und Zimtsäure und verkohlter Substanz erhalten. Es ist anzunehmen, daß sich zunächst γ-Anhydrid bildete, welches sich dann zum großen Teil in das peri-Anhydrid umlagerte, wie Stoermer und Bachér (3) gezeigt haben.

Als Ergänzung der Versuchsreihe wurde auch noch versucht, ob sich ein monomeres Anhydrid aus dem Chlorid der im folgenden beschriebenen ε-Methylestersäure durch Abspaltung von Chlormethyl darstellen läßt. Aber auch diese Versuche führten nicht zum Ziel.

Obwohl die cis-Konfiguration der ε-Truxillsäure durch die Arbeiten von Stoermer, Neumaerker und Schmidt (2), sowie durch die Auffindung der 5. und letzten Truxillsäure, der epi-Truxillsäure, durch Baché r (3) durchaus sicher gestellt ist, gelang die Darstellung eines monomeren Anhydrids der ε-Truxillsäure nicht. Wie schon Stoermer, Neumaerker und Schmidt (2) zeigten, hängt diese Ausnahmestellung, welche die ε-Truxillsäure einzunehmen scheint, wohl eng mit ihrem symmetrischen Bau zusammen. Dafür spricht auch die außerordentliche Beständigkeit der ε-Truxillsäure gegen umlagernde Agenzien. Die Umlagerung des polymeren Anhydrids in γ- bzw. peri-Anhydrid durch Destillation im Hochvakuum bildet bis jetzt den einzigen Fall einer Änderung der ε-Konfiguration.

Diese große Beständigkeit der Konfiguration hatte schon Stoermer. Neumaerker und Schmidt (2) veranlaßt, den Abbau der ε-Truxillsäure zur Cyclobutan-monocarbonsäure zu versuchen. Wie später Stoermer, Schenck und Pansegrau (4) auch für die ε-Truxillsäure wahrscheinlich machen konnten, führt jedoch der Abbau nach Hofmann zu einer Benzoxyl-phenyl-cyclopropancarbonsäure. Nach Stroh (5) läßt sich eine solche Ringverengerung durch den Ozonabbau vermeiden. So gelang ihm der Abbau der γ-Truxillsäure zu einer 2,4-Diphenyl-cyclobutan-monocarbonsäure.

Der letztgenannte Abbau sollte nun mit der ε-Truxillsäure durchgeführt werden. Dazu war zunächst die Darstellung der ε-Methylestersäure erforderlich. Durch Umsetzung nach Grignard sollte daraus nach den Angaben von Albert (6) und Stroh (5) die Oxysäure gewonnen werden und aus dieser durch Wasserabspaltung die ungesättigte Säure, mit welcher der Ozonabbau zur Diphenyl-cyclobutanon-monocarbonsäure führt. Diese liefert nach Reduktion die Cyclobutan-monocarbonsäure. Die Reaktionen veranschaulichen die folgenden Formeln:



Nun erhielt Stroh (5) aber zwei Ketonsäuren, je nach der Art der Zersetzung des Ozonids, so daß nicht sicher festgestellt werden konnte, welcher Ketonsäure die Konfiguration der γ- bzw. ε-Truxillsäure zugeschrieben werden muß. Hier hätte der analoge Abbau der ε-Truxillsäure wegen ihres symmetrischen Baues und ihrer geringen Neigung zu Konfigurationsänderungen eine Ketonsäure liefern können, die Rückschlüsse auf den sterischen Bau der Ketonsäuren von Stroh ermöglichen würde.

Die ε-Methylestersäure wurde zunächst folgendermaßen gewonnen: Nach Stoermer, Neumaerker und Schmidt (2) läßt sich aus ε-Säure durch Erhitzen mit Anilin in guter Ausbeute die ε-Truxill-anilidsäure dar-

stellen. Die ε-Anilidsäure wurde mit Dimethylsulfat verestert und aus dem Anilidsäure-methylester durch Abspaltung der Anilidgruppe mit salpetriger Säure in Eisessig die ε-Methylestersäure vom Schmelzpunkt 131° erhalten. Die Titration dieser Säure, sowie die Bildung von ε-Säure-dimethylester mit Diazomethan und die Gewinnung von fast reiner ε-Säure beim Verseifen, wie endlich die Elementaranalyse bestätigten das Ergebnis.

Die Versuche zur Darstellung der ε-Methylestersäure durch halbseitige Verseifung des ε-Säure-dimethylesters mit der berechneten Menge Kaliumhydroxyd in Methylalkohol führten zur gleichen Estersäure neben geringen Mengen Dimethylester und Säure. Dieses Verfahren ist bei einer Ausbeute von 62% noch dazu wesentlich einfacher und wurde ausschließlich zur Darstellung größerer Mengen ε-Methylestersäure angewandt.

Die Darstellung der ε-Dimethyl-oxysäure (Smp. 145°) wurde zunächst nach den Angaben von A l b e r t (6) aus der ε-Methylestersäure mit der vierfach molekularäquivalenten Menge Magnesiumbrommethyl angesetzt. Da hierbei beträchtliche Mengen des bei 146° schmelzenden ε-Tetra-methyl-diols anfielen, wurde die Umsetzung nach Grignard nur mit der dreifach molekularäquivalenten, also der berechneten Menge Magnesiumbrommethyl durchgeführt, wodurch die Ausbeute an Diol auf 10% herabgesetzt werden konnte.

Nur ausnahmsweise wurde bei einem Versuch nach Grignard mit der berechneten Menge Magnesiumbrommethyl in sehr geringer Menge auch ein Körper vom Schmelzpunkt 142/144° erhalten, welcher in Soda unlöslich war, der sich jedoch mit alkoholischem Kali zu einer Säure verseifen ließ, die als ε-Dimethyl-oxysäure erkannt werden konnte. Es handelte sich offenbar um allerdings sehr geringe Mengen des Lactons der Oxysäure. Die Menge reichte zu einer weiteren Charakterisierung nicht aus.

Deuten schon die verhältnismäßig hohen Ausbeuten an Diol bei der Grignardschen Umsetzung auf die Sonderstellung hin, welche die ε-Truxillsäure nach dem zu Anfang erwähnten in der Truxillsäurereihe einnimmt, so fand sich diese Annahme weiter begründet bei dem Versuch, aus der ε-Dimethyl-oxysäure die ungesättigte Säure, die Diphenyl-isopropylen-cyclobutan-monocarbonsäure, darzustellen

Sowohl durch Erhitzen in Eisessig, dem 35% Zinkchlorid zugesetzt waren, als durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure, ferner durch Erhitzen der Oxysäure mit Phosphorpentoxyd in wasserfreiem Benzol, sowie durch konzentrierte oder verdünnte Schwefelsäure oder durch Eisessig mit Schwefelsäure ließ sich die erwünschte ungesättigte Säure nicht erhalten. Es trat vielmehr stets Spaltung der Molekel ein. Neben Zimtsäure wurde ein gesättigtes, in Soda unlösliches, nicht verseifbares und bei 200—300° destillierbares Öl erhalten, das sich auf keine Weise kristallisieren ließ. Es handelt sich vermutlich um ein polymeres homologes Styrol, etwa von der Formel $[C_6H_5—CH = CH—C\ (OH)\ (CH_3)_2]n$. Der Körper wurde nicht weiter untersucht, da er kein Interesse bot.

Um die Wasserabspaltung aus der Oxysäure zu begünstigen und die Spaltung der Molekel möglichst zu verhindern, wurde weiter versucht, durch Darstellung der ε-Diphenyl-oxysäure

$$\begin{array}{rcl} C_6H_5—CH & — & CH—C\,(OH)\,(C_6H_5)_2 \\ | & & | \\ HOOC—CH & — & CH—C_6H_5 \end{array}$$

die Hydroxylgruppe beweglicher zu machen. Aber auch diese Versuche lieferten Ergebnisse, welche die Sonderstellung der ε-Truxillsäure weiter bestätigen. Die Umsetzung der ε-Methylestersäure mit Magnesiumbrombenzol führte mit der berechneten Menge einerseits, wie mit einem Überschuß der Grignardlösung andererseits nicht zur ε-Diphenyloxysäure, so daß sich der Abbau der ε-Truxillsäure nicht durchführen ließ.

Die Grignardsche Reaktion mit Magnesiumbrombenzol lieferte stets neben 20—25% ε-Säure und geringer Menge Diphenyl noch eine beträchtliche Menge eines in Soda unlöslichen Produktes vom Schmelzpunkt 207/208° (aus absolutem Alkohol), das zunächst wieder als Diol angesehen wurde. Es reagierte gesättigt und war nicht verseifbar. Es konnte also auch kein Lacton vorliegen. Das nach den Arbeiten von Stoermer, Neumaerker und Schmidt (2) bekannt gewordene ε-Tetraphenyldiol wies jedoch eine beträchtliche Depression des Mischschmelzpunktes auf. Das Produkt wurde schließlich auf Grund der Elementaranalyse als ein Truxillketon (1,5-Diketon) erkannt. Der Grignardschen Umsetzung selbst geht vermutlich eine Disproportionierung der Methylestersäure in ε-Säure und ihren Dimethylester voran. Letzterer liefert dann durch Umsetzung mit zwei Mol Magnesiumbrombenzol das Diketon. Dadurch würde auch das Auftreten der nicht unerheblichen Mengen ε-Säure seine Erklärung finden. Eigentümlich ist, daß auch bei der Anwendung einer vier- bis fünffach molekularäquivalenten Menge Magnesiumbrombenzol immer nur Diketon neben Säure erhalten wird.

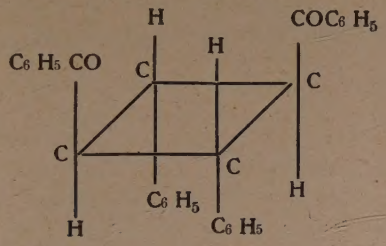
Bei dem Versuch, das Diketon durch sein Oxim zu charakterisieren [1]), entstand kein solches, sondern ein stickstoff-freies Produkt vom Schmelzpunkt 222°, dessen Elementaranalyse es sehr wahrscheinlich macht, daß Umlagerung in ein neues Diketon stattgefunden hatte. Die Identität dieses Truxillketons mit dem von Stobbe und Bremer (7) erhaltenen Diketon vom Schmelzpunkt 226° konnte nicht sicher erbracht werden, da ein Vergleichspräparat nicht zu erlangen war. Nach den Angaben von Stobbe läßt sich das Diketon F. P. 226° durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in ein weiteres Diketon vom Schmelzpunkt 195° umlagern. Der analoge Versuch, mit dem Truxillketon vom Schmelzpunkt 222° vorgenommen, führte jedoch nicht zu einer Umlagerung. Es wurde die Ausgangssubstanz zurückerhalten. Da nur sehr geringe Mengen dieses Diketons zur Verfügung standen, ist aber diesem Versuch nicht allzu viel Wert beizulegen. Trotzdem ist das Diketon vom Schmelzpunkt 222° vielleicht doch mit dem Diketon von Stobbe als identisch anzunehmen, da selbst Stobbe und Hensel (8) in einer früheren Arbeit den Schmelzpunkt des Diketons mit 222° angegeben haben. Weitere Umkristallisationsversuche wurden eben der sehr geringen Materialmenge wegen nicht vorgenommen.

Der Versuch, nach den analogen Angaben von Stobbe eine Umlagerung des Diketons vom Schmelzpunkt 207/208° zu erreichen, führte ebenfalls zur Ausgangssubstanz zurück.

Wie schon Stobbe (7) zeigte, tritt aber die Bildung von Oximen bei solchen Diketonen, wenn überhaupt, nur schwer ein. Ein Ausbleiben der Reaktion läßt daher keine Rückschlüsse auf die Konstitution zu. Wenn auch die Versuche keine Verbindung mit den Diketonen von Stobbe erbrachten,

[1]) In Analogie zu Stobbe's Truxill-Ketonen (7).

konnte die Konstitution der Diketone vom Schmelzpunkt 207/208° und 222° durch Depolymerisation zum monomeren Chalkon, zum Benzalacetophenon, wesentlich gestützt werden. Beide Diketone wurden durch sorgfältige Destillation bei gewöhnlichem Druck depolymerisiert. In jedem Falle konnte Benzalacetophenon an seinem eigentümlichen Geruch, durch seinen Schmelzpunkt, durch das Semikarbazon, sowie durch die Knorrsche Reaktion auf das mit Phenylhydrazin entstehende 1,3,5-Triphenyl-pyrazolin (9) nachgewiesen bzw. identifiziert werden. Andere Depolymerisationsprodukte konnten nicht nachgewiesen werden. Die geringen zur Verfügung stehenden Materialmengen ließen weitere Versuche zur Charakterisierung der beiden Diketone nicht zu. Jedoch ist mit ziemlicher Sicherheit anzunehmen, daß das Diketon vom Schmelzpunkt 207/208° die folgende, der ε-Säure entsprechende Konfiguration aufweist und als ε-Truxillketon anzusehen ist:



Für das Diketon vom Schmelzpunkt 222° würde eine Bestimmung der Konfiguration nur durch die Darstellung aller Truxillketone möglich werden. Es wurde daher die Darstellung der Truxillketone aus der α- und der γ-Truxillsäure versucht.

Der Versuch, aus α-Truxillsäure-dichlorid durch die Friedel-Crafts'sche Synthese in Benzol ein Truxillketon zu erhalten, führte jedoch stets zum bekannten α-Truxon (10).

Aus den Darlegungen von Möller (11) geht hervor, daß die γ-Truxillsäure infolge ihrer Konfiguration kein Truxon, sondern nur eine Halbtruxonsäure bilden kann. Vermutlich ist die Bildung eines Truxonringes bei der γ-Truxillsäure aber überhaupt nicht so stark bevorzugt wie bei der α-Truxillsäure. Bei der γ-Säure gelang nämlich die Darstellung der 2,4-Diphenyl-3-benzoyl-1-carbonsäure, die im folgenden der Kürze wegen „γ-Benzoylsäure" genannt werden soll. Sie wurde durch die Friedel-Crafts'sche Reaktion mit Aluminiumchlorid in wasserfreiem Benzol erhalten. Sie schmilzt bei 227° und liefert ein schwer lösliches Natrium- und Ammoniumsalz. Als Nebenprodukt entstanden in jedem Fall γ-Truxonsäure, γ-Säure und oft noch geringere Mengen einer gesättigten, in Soda unlöslichen Substanz. Die Depolymerisation zu Benzalacetophenon und Zimtsäure durch Erhitzen über den Schmelzpunkt, bestätigten die Annahme, daß γ-Benzoylsäure vorlag. Zur Charakterisierung wurden der Methylester, der Aethylester und das Phenylhydrazon dargestellt.

Die Ausbeute an Benzoylsäure ist außerordentlich verschieden. Das Verhältnis der drei nebeneinander entstehenden Säuren wechselt nicht nur mit der Einwirkungsdauer oder der Menge des Aluminiumchlorids, sondern wird auch von der Güte des Aluminiumchlorids in dem Sinne beeinflußt, daß frisches Aluminiumchlorid die Ausbeute an Benzoylsäure erhöht.

Das Chlorid der Benzoylsäure wurde nun abermals der Friedel-Crafts'schen Reaktion unterworfen und führte zu einem neuen, sodaunlöslichen, leider nur in geringer Menge erhältlichen Körper, dessen Elementaranalyse es auch für diesen sehr wahrscheinlich macht, daß es sich um ein Diketon handelt. Es war erst nach einer Destillation im Vakuum kristallin zu erhalten. Es ließ sich aus absolutem Alkohol umkristallisieren und hatte den Schmelzpunkt 92/93°. Eine Umlagerung durch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat nach den Angaben von Stobbe wurde nicht beobachtet. Die sehr geringen Mengen reichten zu weiteren Untersuchungen nicht aus.

Die unerwartet große Bedeutung der Güte des Aluminiumchlorids bei diesen Reaktionen kam in besonders deutlicher Weise in folgendem Versuch zur Geltung: Die Darstellung der γ-Benzoylsäure nach den zuvor gegebenen Versuchsbedingungen wurde nur insofern geändert, als an Stelle des frischen, ein älteres leicht verwittertes Aluminiumchlorid verwandt wurde. Die Ausbeute an Säuren betrug insgesamt nur etwa 40%. Benzoylsäure wurde überhaupt nicht erhalten. Das Säuregemisch bestand in erster Linie aus γ-Truxonsäure. Sie war nur durch geringe Mengen γ-Säure verunreinigt. Die restlichen 60% bestanden aus einem gesättigten, in Soda nicht löslichen, hellgelben Öl, das beim Verreiben mit absolutem Alkohol in langen derben Prismen erhalten wurde. Es zeigte den Schmelzpunkt 77/78°. Die Analysenwerte weisen sicher auf ein Diketon hin. Auch hier wurde durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat nach Stobbe keine Umlagerung beobachtet. Zu einer Depolymerisation reichten die geringen Mengen nicht mehr aus. Es ist durchaus die Annahme begründet, daß das bei der Darstellung der γ-Benzoylsäure mit frischem Aluminiumchlorid in geringer Menge anfallende, sodaunlösliche Produkt mit diesem Diketon identisch sei, wenn sich ersteres auch auf keine Weise kristallisieren ließ. Eine Reproduktion dieses Versuches ließ sich nicht durchführen, was ausschließlich auf das Aluminiumchlorid zurückzuführen sein dürfte, da das gleiche Aluminiumchlorid nicht mehr zur Verfügung stand. Aus diesem Grunde war auch eine weitere Charakterisierung dieses Diketons nicht möglich.

Ebenso eigentümlich verlief ein Versuch, der sich bei Anwendung des gleichen Aluminiumchlorids auch reproduzieren ließ. Beim fünfstündigen Erhitzen von 10 g γ-Truxillsäure-anhydrid mit 6—7 g Aluminiumchlorid in wasserfreiem Benzol trat bevorzugt γ-Truxonsäurebildung ein, jedoch konnte eine wiederum neue, sodaunlösliche, gesättigte Substanz isoliert werden in einer Ausbeute von etwa 5%, die in absolutem Alkohol schwer löslich ist und daraus in prächtigen Nadeln kristallisiert. Sie schmilzt bei 195° (12). Es lag nahe, auf Grund der vorhergehenden Versuche in dieser Substanz das Diketon von Stobbe mit dem gleichen Schmelzpunkt zu vermuten. Die Elementaranalyse beweist jedoch, daß es sich weder um ein Diketon noch um die Benzoylverbindung der Halbtruxonsäure handeln kann. Dem Körper ist vielmehr auf Grund der Analysenwerte eine Formel $(C_{11}H_6O_2)n$ zuzuschreiben. Weitere Untersuchungen wurden mit dieser Substanz nicht vorgenommen.

Eine grundlegende Klärung des Mechanismus dieser Umsetzungen nach Friedel-Crafts würden erst Untersuchungen in einem wesentlich größeren Umfange liefern. So wertvoll solche Untersuchungen in ihrer Auswirkung zu

sein versprechen, wurden sie nicht begonnen, da sie den Rahmen der Arbeit wesentlich überschritten hätten.

Zusammenfassend seien noch die nunmehr bekannten Truxillketone angeführt:

F. P. 77/78° Truxillketon noch unbekannter Konfiguration.
F. P. 92/93° γ-Truxillketon (?)
F. P. 195° Truxillketon „D" nach Stobbe.
F. P. 207/208° ε-Truxillketon.
F. P. 222° Truxillketon unbekannter Konfiguration, dessen Identität mit dem Truxillketon „B" (F. P. 226°) nach Stobbe als wahrscheinlich gelten muß.

Beschreibung der Versuche

Darstellung des polymeren ε-Truxillsäure-anhydrids.

a) 5—6 g ε-truxillsaures Kalium werden mit 2 g Phosphoroxychlorid in 100 ccm wasserfreiem Benzol erhitzt. Sobald die Benzollösung chlorfrei ist, was nach längstens vier Stunden eintritt, wird die Lösung etwas eingedampft und aus ihr mit Petroläther das polymere Anhydrid gefällt.

b) 12stündiges Erhitzen von ε-Truxillsäure in überschüssigem Acetylchlorid am Rückflußkühler führte zu dem unter a) angegebenen polymeren Anhydrid.

c) 10 g ε-Truxillsäure werden mit 100 ccm Essigsäureanhydrid 6 Stunden erhitzt. Das Essigsäureanhydrid wird dann mit der entstandenen Essigsäure im Vakuum (10 mm) abdestilliert. Das zurückbleibende, zunächst harzige polymere Anhydrid erstarrt nach dem Erkalten zu einer glasigen Masse. Die Ausbeute von fast 80% war die höchste aller angewandten Darstellungsmethoden.

Das polymere ε-Truxillsäure-anhydrid ist in Petroläther und in Ligroin unlöslich, leicht löslich in Aceton, Essigsäureäthylester und Chloroform. Durch Petroläther wird es stets als Öl gefällt. Es bildet analog der ε-Säure schon bei gelindem Erwärmen mit Anilin ε-Truxillsäure-dianilid (F. P. 284°), ε-Anilidsäure (F. P. 239°) und ε-Truxillsäure. Die Umsetzung wurde quantitativ mit 2 g polymerem ε-Säureanhydrid durchgeführt. Es wurden erhalten: 32% Dianilid, 63% ε-Anilidsäure und 2—3% ε-Säure. Die ε-Anilidsäure wurde stets an ihrem charakteristischen kolloidalen Natriumsalz erkannt. In der Wärme in Soda gelöst, erstarrt die Lösung auch bei Anwesenheit einer nur geringen Menge ε-Anilidsäure beim Erkalten zu einer gallertartigen Masse. Größere Mengen anderer Truxillsäuren stören dabei nicht.

Destillation des polymeren ε-Truxillsäure-anhydrids im Hochvakuum.

4 g polymeres Anhydrid wurden bei einem Vakuum von 0,4 mm destilliert. Die Hauptmenge, etwa 70—80%, destillierte zwischen 240—270° als hellgelbes, rasch erstarrendes Öl. Die restlichen 20—30% verblieben als Kohleflitter im Destillationskolben. Das kristallin erstarrte Öl reagierte gesättigt und war in Soda nur zu einem geringen Teil löslich. Der in Benzol schwerlösliche Anteil

schmolz bei 290° und wurde durch den Mischschmelzpunkt mit peri-Truxillsäureanhydrid sowie durch Darstellung der peri-Truxill-anilidsäure (F. P. 247°) als peri-Truxillsäure-anhydrid identifiziert. Aus der Benzollösung kristallisierte mit Petroläther noch eine geringere Menge einer bei 180/183° schmelzenden Substanz, die durch den Mischschmelzpunkt mit γ-Truxillsäureanhydrid und Darstellung der γ-Anilidsäure vom Schmelzpunkt 228° als γ-Truxillsäure-anhydrid erkannt wurde. Die Verseifung mit alkoholischem Kali lieferte γ-Truxillsäure. Polymeres Anhydrid konnte in dem Destillat nicht nachgewiesen werden. Aus dem in Soda löslichen Anteil wurde ε-Säure isoliert.

Die Destillation wurde in zahlreichen Versuchen wiederholt und führte stets zu dem gleichen Ergebnis.

Der Versuch zur Darstellung eines monomeren Anhydrids durch Abspaltung von Chlormethyl aus dem Chlorid der ε-Methylestersäure wurde folgendermaßen durchgeführt:

12 g der im folgenden beschriebenen ε-Methylestersäure wurden mit 4,8 g Thionylchlorid 4 Stunden in wasserfreiem Benzol unter Feuchtigkeitsabschluß erhitzt. Das gebildete Chlorid wurde dann durch mehrfaches Abdampfen mit Benzol im Vakuum von den letzten Spuren Thionylchlorid befreit. Es wurde nicht kristallisiert, sondern als gelblich-braunes Öl der Chlormethylabspaltung durch Erhitzen unter einem Kohlendioxydstrom unterworfen. Nach einer Dauer des Versuches von 40 Minuten zeigte die Substanz keine Chlorreaktion mehr. Das Chlormethyl wurde durch Einleiten der entweichenden Dämpfe in $AgNO_3$-Lösung nachgewiesen. Da auch jetzt die Substanz sich auf keine Weise kristallisieren ließ, wurde sie einer Destillation im Vakuum bei 10 mm unterworfen. Dabei trat jedoch Spaltung der Molekel ein. Es wurden Zimtsäure und Zimtsäuremethylester nachgewiesen. Letzter dürfte auf die Spaltung nicht in Chlorid verwandelter Estersäure zurückzuführen sein.

Darstellung der ε-Methylestersäure. F. P. 131°.

a) Darstellung aus ε-Truxill-anilidsäure.

100 g ε-Truxillsäure wurden mit 30 g Anilin 20 Minuten im Ölbad auf 200° erhitzt (2). Die Anilidsäure wurde mit Soda vom Dianilid, dann durch Benzol von der ε-Säure getrennt und nach Umkristallisieren aus Methylalkohol in einer Ausbeute von 32% rein erhalten. Sie wurde in der Wärme in Soda gelöst und durch Zutropfen von Dimethylsulfat verestert. Der ε-Anilidsäure-methylester fällt dabei sofort fest aus. Durch Lösen in Eisessig und Einleiten von N_2O_3 wurde die Nitrosoverbindung des Esters hergestellt, die sich leicht durch verdünnte Sodalösung zur ε-Methylestersäure verseifen läßt. Die ε-Methylestersäure fällt zunächst ölig, das Öl erstarrt aber bald und kann abfiltriert werden. Mehrfach aus Methylalkohol und Wasser umkristallisiert schmilzt die ε-Methylestersäure bei 131°. Sie liefert ein leicht lösliches Natriumsalz, dagegen ein schwer lösliches Calciumsalz. Die Ausbeute an reiner Estersäure betrug etwa 20%.

Analyse:

3,327 mg Substanz	8,970 mg CO_2	1,657 mg H_2O
$C_{19}H_{18}O_4$ (310)	ber. 73,55 % C	5,81 % H
	gef. 73,53 % C	5,57 % H
3,152 mg Substanz	8,482 mg CO_2	1,612 mg H_2O
	gef. 73,39 % C	5,72 % H

Die Titration in Methylalkohol ergab eine Carboxylgruppe:

0,1049 g Substanz ber. 3,38 ccm, verbr. 3,40 ccm n/10 NaOH

0,0777 g Substanz ber. 2,51 ccm, verbr. 2,53 ccm n/10 NaOH.

Beim Verestern mit Diazomethan entstand ε-Säure-dimethylester. F. P. 64°. Beim Verseifen wurde ε-Säure vom Schmelzpunkt 194° erhalten.

b) Darstellung durch halbseitiges Verseifen des ε-Truxillsäure-dimethyl-esters.

11 g ε-Säuredimethylester werden mit 1,8 g Kaliumhydroxyd 6 Stunden in Methylalkohol gekocht. Der nicht umgesetzte Ester wird mit Wasser gefällt, abfiltriert und aus dem Filtrat die Säure gefällt. Durch mehrfaches Umkristallisieren der Estersäure aus verdünntem Methylalkohol läßt sie sich gut von geringen Mengen ε-Säure befreien. Eine einwandfreie Trennung läßt sich auch über ihr Calciumsalz erreichen. Sie schmolz ebenfalls bei 131° und erwies sich als identisch mit der unter a) beschriebenen. Sie lieferte ebenfalls mit Diazomethan sofort den Dimethylester zurück und ließ sich zu fast reiner ε-Säure verseifen.

Durch Titration der rohen Estersäure wurde die Ausbeute bestimmt:

0,0656 g Substanz ber. 2,12 ccm, verbr. 2,53 ccm n/10 NaOH

0,0896 g Substanz ber. 2,89 ccm, verbr. 3,45 ccm n/10 NaOH.

Die Werte entsprechen einem Gemisch von 82% ε-Methylestersäure und 18% ε-Säure. Da die Ausbeute an roher Säure etwa 63% betrug, liefert die halbseitige Verseifung des Dimethylesters eine Ausbeute von 52% Estersäure. Die Ausbeute konnte sogar durch 7stündiges Kochen bis zu 60% gesteigert werden.

Versuche, die halbseitige Verseifung durch Natriumhydroxyd zu erreichen, führten zu einer nur sehr geringen Ausbeute an Estersäure.

$2^t, 4^t$-Diphenyl-3^c-(tert.-oxyisopropyl)-cyclobutan-1^c-carbonsäure. (ε-Dimethyl-oxysäure). F.P. 145°.

Zu 20 g ε-Methylestersäure, in etwa 200 ccm Äther gelöst, wurde die Lösung der vierfach molekularäquivalenten Menge Magnesiumbrommethyl in etwa 30 ccm Äther hinzugefügt. Unter heftiger Reaktion trat ein weißer Niederschlag auf. Das Reaktionsgemisch wurde noch eine Stunde auf dem Wasserbad erhitzt, dann mit verdünnter Salzsäure zersetzt und die Lösung ausgeäthert. Nach dem Abdampfen des Äthers bleibt ein gelbliches Öl zurück, aus dem durch Lösen in Soda die Oxysäure isoliert wird. Der in Soda unlösliche Anteil, mehrfach aus Benzol und aus verdünntem Methylalkohol umkristallisiert, schmilzt bei 146°. Er kristallisiert in Nadeln und reagiert gesättigt. Auch durch längeres Kochen mit alkoholischem Kali ließ er sich nicht verseifen.

Die Analysenwerte bestätigen, daß es sich um ε-Tetramethyl-truxilldiol (2t, 4t-Dimethyl-1c, 3c-di[tert.-oxyisopropyl]-cyclobutan) handelt:

2,840 mg Substanz	8,512 mg CO_2	2,186 mg H_2O
$C_{22}H_{28}O_2$ (324)	ber. 81,45 % C	8,64 % H
	gef. 81,74 % C	8,61 % H
3,198 mg Substanz	9,553 mg CO_2	2,450 mg H_2O
	gef. 81,47 % C	8,57 % H

Die Ausbeute an Diol betrug etwa 35%. Durch Anwendung der berechneten dreifach molekularäquivalenten Menge Magnesiumbrommethyl wurde unter sonst gleichen Versuchsbedingungen die Ausbeute an Diol auf etwa 12% herabgesetzt, die Ausbeute an Oxysäure also wesentlich gesteigert.

Die aus der Sodalösung mit Salzsäure gefällte Oxysäure liefert ein schwer lösliches Calciumsalz und wird von der stets in geringer Menge gebildeten ε-Truxillsäure auf diese Weise getrennt. Die ε-Dimethyl-oxysäure läßt sich aus verdünntem Eisessig oder verdünntem Methylalkohol gut rein erhalten. F. P. 145°.

Analyse:

3,680 mg Substanz	10,438 mg CO_2	2,319 mg H_2O
$C_{20}H_{22}O_3$ (310)	ber. 77,42 % C	7,09 % H
	gef. 77,36 % C	7,05 % H
3,145 mg Substanz	8,932 mg CO_2	2,006 mg H_2O
	gef. 77,46 % C	7,14 % H

Die Titrationen bewiesen, daß nur eine Carboxylgruppe vorlag:

0,0691 g Substanz ber. 2,23 ccm, verbr. 2,25 ccm n/10 NaOH

0,0870 g Substanz ber. 2,81 ccm, verbr. 2,80 ccm n/10 NaOH.

Der Methylester der Oxysäure, mit Diazomethan hergestellt, ließ sich nicht kristallin erhalten.

Versuche zur Darstellung der ungesättigten Säure.

1. 5 g Oxysäure wurden mit 40 ccm Eisessig und 20 g Zinkchlorid 9 Stunden erhitzt. Beim Verdünnen mit Wasser fiel ein öliges Produkt aus, das zum Teil in Soda löslich war. Beim Ansäuern der Sodalösung fiel eine Säure aus, die sehr stark ungesättigt reagierte. Sie war in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, ließ sich aus Wasser umkristallisieren und wurde als Zimtsäure identifiziert.

Der in Soda unlösliche Anteil blieb ölig, ließ sich nicht verseifen, reagierte ungesättigt und konnte auch nach Destillation nicht kristallin erhalten werden.

2. 2 g Oxysäure wurden 5 Stunden mit konzentrierter Salzsäure erhitzt. Die Aufarbeitung wurde in gleicher Weise wie unter 1. angegeben durchgeführt und lieferte auch das gleiche Ergebnis.

3. Das gleiche Verhalten zeigte die Oxysäure, als 2 g Oxysäure mit 8 bis 10 ccm Eisessig 7 Stunden bei 210° im Bombenrohr erhitzt wurden.

4. Ein gleiches Ergebnis wurde erhalten, wenn Oxysäure in wasserfreiem Benzol mit Phosphorpentoxyd eine Stunde erhitzt wurde.

5. Beim Eintragen von Oxysäure in konzentrierte Schwefelsäure zeigt die Lösung bereits nach einer Minute stark ungesättigte Reaktion. Auch hier führte die Aufarbeitung zur Zimtsäure und der beschriebenen in Soda unlöslichen Substanz.

6. Die Oxysäure wurde 10 Stunden mit 2n-Schwefelsäure am Rückflußkühler erhitzt. Neben Oxysäure wurden Zimtsäure und sodaunlösliche Substanz identifiziert.

7. Ein Versuch, bei dem 1 g Oxysäure in 25 ccm Eisessig erhitzt wurde, dem noch drei Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zugefügt waren, lieferte nach einer Stunde das gleiche Ergebnis.

$2^t,4^t$-Diphenyl-$1^c,3^c$-dibenzoyl-cyclobutan. (ε-Truxillketon). F. P. 207/208°.

Zu 5 g ε-Methylestersäure, in Äther gelöst, läßt man die dreifach molekularäquivalente Menge Magnesiumbrombenzol, entsprechend 9 g Brombenzol und 1,3 g Magnesium, langsam zutropfen. Nach Beendigung der Reaktion wird das Gemisch noch eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Zersetzen mit 2n-Salzsäure wird die Lösung ausgeäthert, die Ätherlösung getrennt und eingedampft. Man erhält ein gelbliches Öl, das beim Behandeln mit Soda zum Teil gelöst wird. Von dem in Soda unlöslichen Anteil erstarrt ein Teil, der dann abfiltriert wird. Der ölige Bestandteil in der Sodalösung wird ausgeäthert, die Ätherlösung eingedampft und das so erhaltene Öl im Vakuum destilliert. Es destillierte zwischen 130—150° und erstarrte kristallin. Es schmolz bei 67° und konnte durch Mischschmelzpunkt als Diphenyl identifiziert werden. Aus der Sodalösung wurde ε-Säure erhalten. Das sodaunlösliche, abfiltrierte Produkt ist das Diketon. Es ist in absolutem Alkohol sehr schwer löslich und schmilzt aus Benzol und Petroläther oder besser aus absolutem Alkohol mit wenig Eisessig umkristallisiert bei 207/208°.

Analyse:

4,499 mg Substanz	14,250 mg CO_2	2,480 mg H_2O
$C_{30}H_{24}O_2$ (416)	ber. 86,54 % C	5,77 % H
	gef. 86,26 % C	6,17 % H

Die analoge Reaktion wurde mit vier- und fünffach molekularäquivalenten Mengen Magnesiumbrombenzol durchgeführt. Der Verlauf der Reaktion ist prinzipiell der gleiche, jedoch steigt die Ausbeute an Diketon bis über 50%.

Darstellung des Truxillketons F. P. 222°.

0,5 g ε-Truxillketon werden mit 0,4 Hydroxylaminchlorhydrat und 0,6 g Kaliumhydroxyd in 96prozentigem Alkohol 15 Stunden erhitzt. Aus der vom abgeschiedenen Kaliumchlorid abfiltrierten Lösung kristallisiert nach dem Einengen der alkoholischen Lösung das neue Diketon. Es ist ebenfalls in absolutem Alkohol schwer löslich und schmilzt daraus umkristallisiert bei 207/208°.

Analyse:

3,870 mg Substanz	12,250 mg CO_2	2,245 mg H_2O
$C_{30}H_{24}O_2$ (416)	ber. 86,54 % C	5,77 % H
	gef. 86,53 % C	6,49 % H
3,544 mg Substanz	11,205 mg CO_2	2,030 mg H_2O
	gef. 86,23 % C	6,41 % H

Daß die Umlagerung nicht durch das Kaliumhydroxyd bedingt wird, konnte durch 5stündiges Erhitzen des ε-Truxillketons mit Kaliumhydroxyd in Alkohol bewiesen werden. Bei diesem Versuch wurde ausschließlich die Ausgangssubstanz zurückerhalten. Daß ferner kein Oxim entstanden war, zeigten die qualitative sowie die quantitative Stickstoffbestimmung, die beide negativ verliefen.

Versuche zur Darstellung des α-Truxillketons.

Zunächst wurden zur Darstellung des α-Säure-dichlorids 10 g α-Säure mit 7 g Phosphorpentachlorid in Benzol erhitzt. Sobald die Lösung klar gewor-

den war, konnte durch Zugabe von Petroläther das Dichlorid in sehr guter Ausbeute kristallisiert erhalten werden.

Das α-Säure-dichlorid wurde der Friedel-Crafts'schen Reaktion unterworfen: 7,5 g Dichlorid wurden mit 6 g frischem Aluminiumchlorid 3 Stunden in 400 ccm wasserfreiem Benzol erhitzt. Neben etwa 30% α-Säure wurde nur das bekannte α-Truxon (F. P. 293°) erhalten.

Den gleichen Reaktionsverlauf zeigte das α-Säuredichlorid, wenn es mit der doppelten Gewichtsmenge Aluminiumchlorid der Friedel-Crafts'schen Reaktion unterworfen wurde.

$2^c, 4^t$-Diphenyl-3^c-benzoyl-cyclobutan-1^c-carbonsäure. (γ-Benzoylsäure). F. P. 227°.

Die am besten zur Darstellung der γ-Benzolsäure geeigneten Versuchsbedingungen sind folgende:

5 g γ-Säureanhydrid werden mit 10 g frischem Aluminiumchlorid in 200 g wasserfreiem Benzol 5 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Das Benzol wird abdestilliert und die zurückbleibende Reaktionsmasse mit konzentrierter Salzsäure zersetzt. Das ausgefällte Säuregemisch wird abfiltriert und in wenig 2n-Sodalösung unter Erwärmen gelöst. Beim Erkalten fällt die γ-Benzoylsäure als Natriumsalz aus. Sie wird daraus mit Salzsäure fast rein erhalten. Sie ist in Benzol schwer löslich und kristallisiert daraus in langen Nadeln. Sie kristallisiert ebenfalls gut aus wenig Methylalkohol und schmilzt nach mehrfachen Umkristallisieren bei 227°. Außer dem schwer löslichen Natriumsalz bildet sie ein ebenfalls schwer lösliches Ammoniumsalz, beides Eigenschaften, die ihre Trennung von γ-Truxonsäure und γ-Säure ermöglichen, die beide bei der Darstellung der γ-Benzoylsäure als Nebenprodukt auftreten.

Analyse der γ-Benzoylsäure:

2,860 mg Substanz	8,549 mg CO_2	1,400 mg H_2O
$C_{24}H_{20}O_3$ (356)	ber. 80,90 % C	5,62 % H
	gef. 81,52 % C	5,48 % H
3,430 mg Substanz	10,211 mg CO_2	1,570 mg H_2O
	gef. 81,19 % C	5,12 % H

Die Titration in Methylalkohol läßt eine Carboxylgruppe erkennen:

0,0290 g Substanz ber. 0,81 ccm, verbr. 0,84 ccm n/10 NaOH.

Der Methylester, aus der ätherischen Lösung mit Diazomethan dargestellt, schmilzt aus Methylalkohol umkristallisiert bei 169°. Der Äthylester wurde aus γ-Benzoylsäurechlorid mit absolutem Alkohol dargestellt. Er schmilzt bei 162°.

Durch 10stündiges Erhitzen der γ-Benzoylsäure mit Phenylhydrazin in 96-prozentigem Alkohol wurde das Phenylhydrazon dargestellt. Es ist in allen Lösungsmitteln leicht löslich und ließ sich nur aus Benzol mit Petroläther kristallisieren. Trotzdem es hinreichend umkristallisiert wurde, schmolz es stets bei 100° unter heftigem Aufschäumen. Es tritt voraussichtlich Wasserabspaltung ein unter Bildung eines Lactams. Das geschmolzene Phenylhydrazon ist sodaunlöslich.

Stickstoffbestimmung des Phenylhydrazons:

10,970 mg Substanz	0,638 ccm N	(16,2° 740 mm)
$C_{30}H_{26}O_2N_2$ (446)	ber. 6,28 % N	
	gef. 6,61 % N	

Die bei der Aufarbeitung der γ-Benzoylsäure verbleibende Sodalösung enthielt noch γ-Säure und geringe Mengen γ-Truxonsäure. Ein sehr geringer sodaunlöslicher Anteil wurde zuvor ausgeäthert, konnte jedoch nicht kristallin erhalten werden.

Zur **Darstellung des γ-Benzoylsäure-chlorids** wurden 2 g γ-Benzoylsäure in 50 ccm wasserfreiem Benzol mit Thionylchlorid im Überschuß eine Stunde erhitzt. Aus der Benzollösung wurde das Chlorid mit Petroläther gefällt. Es schmolz nach mehrfachem Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther bei 150 bis 152°. Ausbeute: 75%.

Darstellung des (γ-) Truxillketons (?) F. P. 92/93°.

2 g γ-Benzoylsäurechlorid werden mit der gleichen Gewichtsmenge Aluminiumchlorid in 50 ccm wasserfreiem Benzol 15 Minuten erhitzt. Das Benzol wird abdestilliert und das erhaltene dunkelbraune Reaktionsprodukt mit konzentrierter Salzsäure zersetzt. Es scheidet sich ein braunes öliges Produkt ab, das gesättigt reagiert und in Soda unlöslich ist. Die Sodalösung wird ausgeäthert, der Äther abgedampft und das erhaltene braune Öl im Vakuum destilliert. Das Destillat erstarrt. Durch Verreiben mit absolutem Alkohol und mehrfaches Umkristallisieren aus absolutem Alkohol wurde das Diketon vom Schmelzpunkt 92—93° erhalten.

Analyse:

3,860 mg Substanz	12,435 mg CO_2	1,975 mg H_2O
$C_{30}H_{24}O_2$ (416)	ber. 86,54 % C	5,77 % H
	gef. 87,86 % C	5,72 % H
5,203 mg Substanz	16,690 mg CO_2	2,860 mg H_2O
	gef. 87,86 % C	6,17 % H

Die Analysen zeigen allerdings im C-Gehalt eine ziemlich beträchtliche Differenz.

Darstellung des Truxillketons F. P. 77/78°.

3 g γ-Säureanhydrid wurden mit 6 g altem, etwas verwitterten Aluminiumchlorid in 50 ccm wasserfreiem Benzol 5 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Das Benzol wurde abdestilliert und der Rückstand mit konzentrierter Salzsäure zersetzt. Die ausgefällte Substanz ist ölig. Sie wurde mit Soda behandelt und die sodaunlöslichen Anteile ausgeäthert. Die Sodalösung lieferte kein Natriumsalz. Sie enthielt nur γ-Truxonsäure neben geringen Mengen γ-Säure. Die Ätherlösung wurde eingedampft und das erhaltene hellgelbe Öl mit absolutem Alkohol verrieben. Aus absolutem Alkohol kristallisiert das Diketon in langen Prismen und schmilzt bei 77—78°.

Analyse:

4,130 mg Substanz	13,095 mg CO_2	2,219 mg H_2O
$C_{30}H_{24}O_2$ (416)	ber. 86,54 % C	5,77 % H
	gef. 86,47 % C	6,01 % H
3,645 mg Substanz	11,537 mg CO_2	1,933 mg H_2O
	gef. 86,32 % C	5,93 % H

Die Darstellung und Aufarbeitung der Friedel-Crafts'schen Reaktion, die zu dem bei 195° schmelzenden Körper führte, wurde analog der oben beschriebenen mit 10 g γ-Säureanhydrid, 6—7 g altem Aluminiumchlorid und dreistündigem Erhitzen in wasserfreiem Benzol durchgeführt. Der nach dem Zersetzen sodaunlösliche Anteil konnte aus absolutem Alkohol in präch-

tigen Nadeln kristallisiert erhalten werden und schmolz bei 195°. Er reagierte gesättigt gegen $KMnO_4$. Ausbeute: 4—5%.

Analyse:

3,140 mg Substanz	8,962 mg CO_2	0,965 mg H_2O
	gef. 77,84 % C	3,44 % H
3,570 mg Substanz	10,182 mg CO_2	1,110 mg H_2O
	gef. 77,78 % C	3,48 % H

Nach den Analysenwerten kommt dem Körper folgende Formel zu:

$(C_{11}H_8O_2)n$ entsprechend 77,65% C und 3,53% H.

Aus der Sodalösung wurden beim Aufarbeiten 6—7% γ-Benzoylsäure und etwa 15% γ-Säure neben 70—75% γ-Truxonsäure ermittelt.

Die Umsetzungen nach Friedel-Crafts, wie sie im vorhergehenden beschrieben sind, weisen eine überaus große Verschiedenheit in bezug auf ihre Reaktionsprodukte auf je nach der Menge, der Art und der Einwirkungsdauer des Aluminiumchlorids. Die Versuchsbedingungen seien deshalb nochmals kurz in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

gr γ-Anhydr.	ccm C_6H_6	gr $AlCl_3$	Zeit	Ausbeuten an		
				Benzoyls.	Truxons.	Soda unlösl. Körper
10	400	6/7 alt	3h	6 7 %	73 %	4—5 % F. P. 195°
6	250	6 alt	1h	23 %	60 %	—
10	400	20 frisch	5h	30 %	—	2 % (77/78° ?)
3	50	6 alt	5h	—	40 %	60 % F. P. 77/78°

Die Ausbeute an γ-Truxillsäure betrug in der Reihenfolge der Tabelle bei den Versuchen: 15%, 15%, 65% und beim letzten 0%.

Literatur

1. Stoermer und Emmel, B. 53, 497 (1920).
2. Stoermer, Neumaerker und Schmidt, B. 58, 2707 (1925).
3. Stoermer und Bachér, B. 57, 15 (1924).
4. Stoermer, Schenck und Pansegrau, B. 60, 2566 (1927).
5. Stroh, Diss. Rostock, 1934.
6. Albert, Diss. Rostock, 1929.
7. Stobbe und Bremer, Journ. f. pr. Chem. N. F. 123, Nr. 1—3 (1929).
8. Stobbe und Hensel, B. 59, 2254 (1926).
9. Knorr und Laubmann, B. 21, 1210 (1888).
10. Liebermann, B. 31, 2095 (1898).
    Stoermer und Foerster, B. 52, 1259 (1919).
11. Möller, Diss. Rostock, 1932.
12. Der Versuch wurde erstmalig von Dr. F. Möller, Rostock, ausgeführt und von mir wiederholt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. R. Stoermer spreche ich hiermit meinen aufrichtigen Dank aus für das stete Interesse und die wertvollen Ratschläge, die er meiner Arbeit jederzeit zuteil werden ließ.

Lebenslauf

Am 17. Mai 1909 wurde ich, Kurt Cruse, als Sohn des verstorbenen Bankprokuristen Edgar Cruse und seiner Frau Marie, geb. Friedenthal, in Mitau geboren. Ich besitze die deutsche Reichsangehörigkeit und bin evangelischer Konfession. In Mitau besuchte ich die Vorschule. Nach den bolschewistischen Unruhen in Mitau flüchteten wir nach Deutschland. Ostern 1920 trat ich dann in das Gymnasium zu Rostock ein. Von Ostern 1922 ab besuchte ich das Katharineum zu Lübeck und legte dort Ostern 1929 die Reifeprüfung ab. Seit dem S.-S. 1929 studiere ich Chemie in Rostock. Ich legte hier im Frühjahr 1931 mein erstes und im Herbst 1932 das zweite Verbandsexamen ab. Anschließend begann ich mit der vorliegenden Arbeit bei Herrn Prof. Dr. R. Stoermer. Meine sonstigen Lehrer waren: Prof. Dr. P. Walden, Prof. Dr. C. Füchtbauer und Prof. Dr. F. Winkler, Rostock.